

P. ENT COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 August 2000 (29.08.00)	
International application No. PCT/JP00/00210	Applicant's or agent's file reference 661728
International filing date (day/month/year) 19 January 2000 (19.01.00)	Priority date (day/month/year) 22 January 1999 (22.01.99)
Applicant IWANAGA, Kiyoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
10 August 2000 (10.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Henrik Nyberg

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS, WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, 861803, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 02 September, 1998 (02.09.98), page 2, line 3 to page 4, line 2; page 7, lines 11 to 18; page 8, Table 1 & JP, 10-251002, A page 3, column 4, line 6 to page 5, column 8, line 31; page 8, column 14, line 47 to page 9, column 15, line 12; page 10, Table 2 & CA, 2229993, A & KR, 98071631, A	1-5, 12 6-11
Y	EP, 761593, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 12 March, 1997 (12.03.97), page 7, line 26 to page 8, line 2; page 11, line 12 to page 12, line 57 & JP, 9-118503, A page 6, column 10, lines 10-50; page 9, column 16, line 27 to page 11, column 20, line 18 & DE, 19533660, A & KR, 97015457, A	6-9, 11
Y	WO, 97/11026, A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27 March, 1997 (27.03.97),	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	page 3, line 32 to page 5, line 16; Fig.3 & JP, 11-511433, A page 6, line 28 to page 8, line 21; Fig.3 & US, 5639436, A & AU, 9672490, A & EP, 851834, A & NO, 9801288, A	
Y	JP, 10-194705, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 25 July, 1997 (25.07.97), page 3, column 3, lines 14-40; page 6, column 9, line 31 to column 10, line 4 & DE, 19734412, A & US, 5908607, A	6-10
Y	JP, 10-15389, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 20 January, 1998 (20.01.98), page 3, column 3, lines 12-43 (Family: none)	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000
 日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 861803, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 2. 9月. 1998, (02.09.98), 第2頁第3行-第4頁第2行、 第7頁第11行-第18行、第8頁Table 1 & JP, 10-251002, A, 第3頁第4欄第6行-第5頁第8欄第31行、第8頁第14欄第47行 -第9頁第15欄第12行、第10頁表2 & CA, 2229993, A & KR, 98071631, A	1-5, 12 6-11
Y	EP, 761593, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 12. 3月. 1997, (12.03.97), 第7頁第26行-第8頁第2行、 第11頁第12行-第12頁第57行 & JP, 9-118503, A, 第6頁第10欄第10行-第50行、第9頁第16欄第27行-第11頁 第20欄第18行 & DE, 19533660, A	6-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 靖

4G

8116

電話番号 03-3581-1101 内線 3414

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& KR, 97015457, A	
Y	WO, 97/11026, A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27. 3月. 1997, (27. 03. 97), 第3頁第32行—第5頁第16行, Fig. 3 & JP, 11-511433, A, 第6頁第28行—第8頁第21行, Fig. 3 & US, 5639436, A & AU, 9672490, A & EP, 851834, A & NO, 9801288, A	1-5
Y	JP, 10-194705, A (住友化学工業株式会社), 25. 7月. 1997 (25. 07. 97), 第3頁第3欄第14行—第40行、第6頁第9欄第31行—第10欄第4行 & DE, 19734412, A & US, 5908607, A	6-10
Y	JP, 10-15389, A (三井東圧化学株式会社), 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 第3頁第3欄第12行—第43行 (ファミリーなし)	11

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)


REC'D 04 MAY 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 661728	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00210	国際出願日 (日.月.年) 19.01.00	優先日 (日.月.年) 22.01.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl ⁷ C01B 7/04, B01J 23/46		
出願人(氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u> </u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT 35条(2)に規定する新規性、 進歩性 又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 10.08.00	国際予備審査報告を作成した日 18.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 山 田 靖 	4G 8116
電話番号 03-3581-1101 内線 3414		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願時に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	6-9、11	有
	請求の範囲	1-5、10、12	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-12	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-12	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-5、12

国際調査報告で引用された文献1(EP, 861803, A1(AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 2.9月, 1998, (02.09.98), 第2頁第3行-第4頁第2行、第7頁第11行-第18行、第8頁Table 1)には、固定床にて塩化水素を酸化して塩素を製造する方法において、直列に配列され、触媒が充填された二つ以上の固定床を用いて塩化水素の酸化を行い、反応帯域には熱交換手段が設けられている、請求の範囲1-5、12に記載された発明が記載されている。

したがって、請求の範囲1-5、12に記載された発明は新規性を有しない。

請求の範囲6

文献1に記載された塩素の製造方法において、二つの固定床の第1の反応帯域の割合として全反応帯域の70体積%以下の値を選択し、請求の範囲6に記載された発明を構成することは、当業者が容易に想到し得るものと認められるから、請求の範囲6に記載された発明は進歩性を有しない。

請求の範囲7-9

文献1には、さらに、第1の固定床から第2の固定床に移行するにつれ加熱温度を高くしていくことが記載されており、また、塩化水素濃度及び酸素濃度が高い第1の反応帯域においてホットスポット温度が高く、上記成分の濃度が低くなる、それ以降の反応帯域においてホットスポット温度が低くなることは自明の事項であるから、反応帯域全体の温度分布を大きく変動させないとの観点より、請求の範囲7-9に記載された、反応帯域が進むにつれ、反応帯域の活性を順次高めたり、また、熱伝導度を第1反応帯域において高く設定し、順次低くなるように触媒の充填を調整することは、当業者が、文献1の記載等に基づき容易に想到し得るものと認められる。

したがって、請求の範囲7-9に記載された発明は進歩性を有しない。

請求の範囲10

文献1には、第2の固定床を、請求の範囲10に記載された発明と重複する温度範囲に加熱することが記載されており、また、国際調査報告で引用された文献4(JP, 10-

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

194705, A(住友化学工業株式会社), 25. 7月. 1997(25. 07. 97), 第3頁第3欄第14行—第40行、第6頁第9欄第31行—第10欄第4行)にも、塩化水素を酸素で酸化し塩素を製造する際に、反応温度を200～380℃とすることが記載されているから、請求の範囲10に記載された発明は、新規性及び進歩性を有しない。

請求の範囲11

文献5(JP, 10-15389, A(三井東圧化学株式会社), 20. 1月. 1998(20. 01. 98), 第3頁第3欄第12行—第43行)には、塩化水素を酸素で酸化し塩素を製造する方法において、触媒床に供給する塩化水素のガス線速度として請求の範囲11に記載された発明と重複する範囲のものをを用いることが記載されているから、進歩性を有しない。

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 661728	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00210	国際出願日 (日.月.年) 19.01.00	優先日 (日.月.年) 22.01.99
出願人(氏名又は名称) 住友化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 861803, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 2.9月.1998, (02.09.98), 第2頁第3行-第4頁第2行、 第7頁第11行-第18行、第8頁Table 1 & JP, 10-251002, A, 第3頁第4欄第6行-第5頁第8欄第31行、第8頁第14欄第47行 -第9頁第15欄第12行、第10頁表2 & CA, 2229993, A & KR, 98071631, A	1-5, 12 6-11
Y	EP, 761593, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 12.3月.1997, (12.03.97), 第7頁第26行-第8頁第2行、 第11頁第12行-第12頁第57行 & JP, 9-118503, A, 第6頁第10欄第10行-第50行、第9頁第16欄第27行-第11頁 第20欄第18行 & DE, 19533660, A	6-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 靖



4G

8116

電話番号 03-3581-1101 内線 3414

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& KR, 97015457, A	
Y	WO, 97/11026, A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27. 3月. 1997, (27. 03. 97), 第3頁第32行—第5頁第16行, Fig. 3 & JP, 11-511433, A, 第6頁第28行—第8頁第21行, Fig. 3 & US, 5639436, A & AU, 9672490, A & EP, 851834, A & NO, 9801288, A	1-5
Y	JP, 10-194705, A (住友化学工業株式会社), 25. 7月. 1997 (25. 07. 97), 第3頁第3欄第14行—第40行、第6頁第9欄第31行—第10欄第4行 & DE, 19734412, A & US, 5908607, A	6-10
Y	JP, 10-15389, A (三井東圧化学株式会社), 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 第3頁第3欄第12行—第43行 (ファミリーなし)	11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P A T E N T COOPERATION T R E A T Y

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)



From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

AOYAMA, Tamotsu
Aoyama & Partners
Imp Building, 3-7, Shiromi 1-
chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 540-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 13 March 2000 (13.03.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 661728	
International application No. PCT/JP00/00210	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 19 January 2000 (19.01.00)	Priority date (day/month/year) 22 January 1999 (22.01.99)
Applicant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
22 Janu 1999 (22.01.99)	11/14236	JP	29 Febr 2000 (29.02.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Taïeb Akremi

Telephone No. (41 22) 338 83 38

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類7 C01B 7/04, B01J 23/46	A1	(11) 国際公開番号 WO00/43313 (43) 国際公開日 2000年7月27日(27.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00210 (22) 国際出願日 2000年1月19日(19.01.00) (30) 優先権データ 特願平11/14236 1999年1月22日(22.01.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 岩永清司(IWANAGA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒266-0016 千葉県千葉市緑区椎名崎町741 Chiba, (JP) 鈴田哲也(SUZUTA, Tetsuya)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-841 Chiba, (JP) 森 康彦(MORI, Yasuhiko)[JP/JP] 〒792-0025 愛媛県新居浜市一宮町2-3-738 Ehime, (JP) 吉井政之(YOSHII, Masayuki)[JP/JP] 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-248 Chiba, (JP)		(74) 代理人 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: METHOD FOR PRODUCING CHLORINE

(54)発明の名称 塩素の製造方法

(57) Abstract

In a method for producing chlorine comprising oxidizing hydrogen chloride present in a gas containing the hydrogen chloride using a gas containing oxygen in the presence of a catalyst, an improvement which comprises conducting the oxidation of the hydrogen chloride in a reaction region comprising at least two catalyst-packed layers connected in series and carrying out the temperature control of at least one reaction region using a heat exchange system is disclosed. This method enables the inhibition of formation of excess hot spots and effective utilization of the catalyst-packed layers, which results in maintaining stable activity of the catalyst and in the production of chlorine in high yield with good stability.

触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法において、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う。この製造方法によれば、触媒充填層の過度のホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することができるので、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガナ・ファン	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BH	ブルハリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

塩素の製造方法

技術分野

本発明は、塩素の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法に関するものである。

背景技術

塩素は、塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、塩化水素を触媒の存在下に分子状酸素で接触酸化し、塩素を製造する方法が知られているが、この方法においては、Deacon触媒と呼ばれる銅系の触媒が優れた活性を有するとされ、塩化銅と塩化カリウムに第三成分として種々の化合物を添加した触媒が多数提案されている。また、Deacon触媒を用いる方法以外にも、酸化クロム又はこの化合物を触媒として用いる方法、酸化ルテニウム又はこの化合物を触媒として用いる方法も提案されている。

しかしながら、塩化水素の酸化反応は 59 kJ/mol —塩素の発熱反応であるので、触媒充填層での過度のホットスポットを抑制することは、触媒の熱劣化を低減し、運転の安定性及び容易性を確保する観点からも重要である。また、過度のホットスポットは、最悪の場合には暴走反応を引き起こすこともあり、塩化水素及び／又は塩素による装置材料の高温ガス腐食を起こす問題もある。

雑誌「触媒」(Vol. 33 No. 1 (1991))には、酸化クロムを触媒とした純塩化水素と純酸素の反応では、固定床反応形式ではホットスポットの除去が困難であり、実装置では流動床反応器の採用が必要であることが記載されている。

25 発明の開示

かかる状況において、本発明の目的は、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、触媒充填層の過度のホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができ、よって触

媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性の観点から極めて有利な塩素の製造方法を提供することである。

この目的は、本発明によれば、触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う塩素の製造方法により達成される。

発明の実施の形態

本発明において用いられる塩化水素を含むガスとしては、塩素化合物の熱分解反応や燃焼反応、有機化合物のホスゲン化反応、脱塩化水素反応又は塩素化反応、焼却炉の燃焼等において発生した塩化水素を含むいかなるガスをも使用することができる。

塩化水素を含むガス中の塩化水素の濃度は、通常10体積%以上、好ましくは50体積%以上、更に好ましくは80体積%以上である。塩化水素の濃度が10体積%よりも低い場合には、生成した塩素の分離、及び／又は未反応酸素をリサイクルする場合に、リサイクルが煩雑になることがある。

塩化水素を含むガス中の塩化水素以外の成分としては、オルトジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化ビニル、1，2-ジクロロエタン、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化アリル等の塩素化脂肪族炭化水素；メタン、アセチレン、エチレン、プロピレン等の脂肪族炭化水素；窒素、アルゴン、二酸化炭素、一酸化炭素、ホスゲン、水素、硫化カルボニル、硫化水素等の無機ガスがあげられる。塩化水素と酸素との反応において、塩素化芳香族炭化水素及び塩素化脂肪族炭化水素は、二酸化炭素と水と塩素に酸化され、芳香族炭化水素及び脂肪族炭化水素は、二酸化炭素と水に酸化され、一酸化炭素は二酸化炭素に酸化され、ホスゲンは、二酸化炭素と塩素に酸化される。

酸素を含むガスとしては、酸素又は空気が使用される。酸素は、空気の圧力スイング法や深冷分離などの通常の工業的な方法によって得ることができる。

塩化水素1モルを酸化するのに要する酸素の理論モル量は0.25モルである

が、理論量以上供給することが好ましく、塩化水素 1 モルに対し酸素 0.25 ～ 2 モルが更に好ましい。酸素の量が過小であると、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方酸素の量が過多であると生成した塩素と未反応酸素の分離が困難になる場合がある。

5 本発明においては、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域に、酸素を含むガスを分割して導入することが好ましい。酸素を含むガスを分割して導入する方法としては、塩化水素を含むガスの全量と、酸素を含むガスの一部分を第 1 反応域に導入し、その反応物と残りの酸素を含むガスを第 2 反応域以降の反応域に導入する方法があげられる。ここで、第 1 反応域は原料ガスが
10 最初に導入される反応域を意味し、第 2 反応域は第 1 反応域の次に原料ガスが導入される反応域を意味する。第 1 反応域に導入される酸素を含むガスの分割量は、全体量の 5 ～ 90 %、好ましくは 10 ～ 80 %、更に好ましくは 30 ～ 60 % である。第 1 反応域に導入される酸素の割合が少なすぎる場合は、第 2 反応域以降の反応域の温度制御が困難になることがある。

15 本発明においては、反応域のうちの少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う必要がある。このことにより、反応域の過度のホットスポットを抑制し、反応域を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができるため、触媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性を確保しうる。

20 少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域は、反応管内に少なくとも二種の触媒を充填すること、及び／又は少なくとも 2 つの反応域において温度を独立して制御することによって形成される。ここで、触媒充填層からなる反応域は、固定床反応器を形成するものであり、流動層反応器及び移動層反
25 応器を形成するものではない。少なくとも二種の触媒を充填する方法としては、反応管内の触媒充填層を管軸方向に少なくとも二つの区分に分割して、活性、組成及び／又は粒径の異なる触媒を充填する方法、又は触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物で希釈率を変えて希釈して充填する方法、又は触媒と、触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物で希釈したものとを充填する方法をあげることができる。触媒を不活性物質及び／又は担体のみで成

型した充填物で希釈した場合は、充填された触媒と不活性物質及び／又は担体のみで成型した充填物の全体が、触媒充填層からなる反応域を意味する。

通常、連続する反応域は直接に接している状態にあるが、反応域の間に不活性物質を充填してもよい。ただし、不活性物質のみからなる充填層は、触媒充填層とは見なさない。

触媒充填層からなる少なくとも二つの反応域の温度を独立して制御する方法としては、少なくとも二つの独立した方式で温度制御を行う方法をあげることができる。この場合、少なくとも一つの方式の温度制御は、熱交換方式で行う必要がある。

本発明の熱交換方式とは、触媒が充填された反応管の外側にジャケット部を設け、反応で生成した反応熱をジャケット内の熱媒体によって除去する方式を意味する。熱交換方式では、反応管内の触媒充填層からなる反応域の温度が、ジャケット内の熱媒体によって制御される。工業的には、直列に配列された触媒充填層からなる反応域を有する反応管を並列に配列し、外側にジャケット部を有する多管式熱交換器型の固定床多管式反応器を用いることもできる。熱交換方式以外の方法としては、電気炉方式があげられるが、反応域の温度制御が難しいといった問題がある。

本発明においては、反応域のうちの少なくとも二つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行うことが好ましい。この方法としては、少なくとも二つの独立したジャケット部に、独立に熱媒体を循環させてそれぞれの反応域の温度制御を行う方法、及び／又は仕切り板によってジャケット部を少なくとも二つの領域に分割して、仕切られた部分に独立して熱媒体を循環させてそれぞれの反応域の温度制御を行う方法をあげることができる。仕切り板は、反応管に溶接などにより直接固定されていてもよいが、仕切り板や反応管に熱的な歪みが生じることを防ぐために、実質的に独立して熱媒体を循環できる範囲内において、仕切り板と反応管との間に適当な間隔を設けることができる。ジャケット内の熱媒体は、その中に空隙が生成しないように、例えば、熱媒体の流れは、下方から上方に流れるようにするのが好ましい。

本発明においては、全反応域の温度制御を熱交換方式によって行う方法が、反

応熱が良好に除去され、運転の安定性及び容易性が確保されるために、好ましい。

熱媒体としては、熔融塩、スチーム、有機化合物又は熔融金属をあげることができるが、熱安定性や取り扱いの容易さ等の点から熔融塩又はスチームが好ましく、より良好な熱安定性の点から熔融塩が更に好ましい。熔融金属は、コストが高く、取り扱いが難しいといった問題がある。熔融塩の組成としては、硝酸カリウム 50 重量%と亜硝酸ナトリウム 50 重量%の混合物、硝酸カリウム 53 重量%と亜硝酸ナトリウム 40 重量%と硝酸ナトリウム 7 重量%の混合物などをあげることができる。有機化合物としては、ダウサム A（ジフェニルオキサイドとジフェニルの混合物）をあげることができる。

反応域の数は多くするほど、該反応域を有効に利用することができるが、工業的には通常 2～20 反応域、好ましくは 2～8 反応域、更に好ましくは 2～4 反応域で実施される。該反応域が多すぎる場合は、充填する触媒の種類が多くなる、及び／又は温度制御のための機器が多くなるといったことがあり、経済的に不利になることがある。

本発明においては、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域の、第 1 反応域の割合を、全反応域の合計の 70 体積%以下とすることが好ましく、30 体積%以下が更に好ましい。また、第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の温度を第 1 反応域よりも通常は少なくとも 5℃、好ましくは少なくとも 10℃高くする、又は第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の活性が第 1 反応域よりも通常は少なくとも 1.1 倍、好ましくは少なくとも 1.5 倍高くする、又は第 1 反応域の割合を 70 体積%以下、好ましくは 30 体積%以下とし、かつ第 2 反応域の温度を第 1 反応域よりも通常は少なくとも 5℃、好ましくは少なくとも 10℃高くし、かつ第 2 反応域の活性が第 1 反応域よりも通常は少なくとも 1.1 倍、好ましくは少なくとも 1.5 倍高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することが更に好ましい。ここで、反応域の活性 ($\text{mol-HCl} / \text{ml-反応域} \cdot \text{min}$) とは、単位触媒重量及び単位時間当りの塩化水素反応活性 ($\text{mol-HCl} / \text{g-触媒} \cdot \text{min}$) と触媒充填量 (g) の積を、反応

域の体積 (ml) で除した値を意味する。単位触媒重量及び単位時間当りの塩化水素反応活性は、触媒の体積と標準状態 (0℃、0.1 MPa) における塩化水素の供給速度との比が 4400～4800 h⁻¹ で、塩化水素 1 モルに対し酸素 0.5 モルを供給し、反応圧力 0.1 MPa、反応温度 280℃で反応させ、この時に生成した塩素量から計算される値である。

第 1 反応域では、反応物質である塩化水素と酸素の濃度が高いために反応速度が大きく、該第 1 反応域の入口側にホットスポットが生じる。一方、該第 1 反応域の出口側はジャケット内の熱媒体の温度に近い温度となる。第 1 反応域の割合が 70 体積%より大きい場合には、該反応域において、ジャケット内の熱媒体の温度に近い温度の触媒充填層部分が多くなり、触媒を有効に活用することができない。

本発明の酸化反応の触媒としては、塩化水素を酸化して塩素を製造する際に用いられている既知の触媒を用いることができる。そのような触媒の例として、塩化銅と塩化カリウムに第三成分として種々の化合物を添加した触媒、酸化クロムを主成分とする触媒、酸化ルテニウムを含有する触媒などをあげることができる。中でも酸化ルテニウムを含有する触媒が好ましく、酸化ルテニウム及び酸化チタンを含む触媒が更に好ましい。酸化ルテニウムを含む触媒は、たとえば特開平 10-182104 号公報、ヨーロッパ特許第 936184 号公報に記載されている。酸化ルテニウム及び酸化チタンを含む触媒は、たとえば、特開平 10-194705 号公報、特開平 10-338502 号公報に記載されている。触媒中の酸化ルテニウムの含有量は、0.1～20 重量%が好ましい。酸化ルテニウムの量が過小であると触媒の活性が低く塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方、酸化ルテニウムの量が過多であると触媒価格が高くなる場合がある。

触媒の形状は、球形粒状、円柱形ペレット状、押し出し形状、リング形状、ハニカム状あるいは成型後に粉砕分級した適度の大きさの顆粒状等、従来用いられている触媒の形状であつてよい。この際、触媒の大きさ (サイズ) としては 10 mm 以下が好ましい。触媒の大きさが 10 mm を越えると、活性が低下する場合がある。触媒の大きさの下限は特に制限されないが、過度に小さくなると、触媒充填層での圧力損失が大きくなるため、通常は 0.1 mm 以上のものが用いられ

る。なお、ここでいう触媒の大きさとは、球形粒状では球の直径、円柱形ペレット状では断面の直径、その他の形状では断面の最大寸法を意味する。

本発明においては、第1反応域の熱伝導度が最も高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することが好ましく、第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の熱伝導度が順次低くなるように充填することが更に好ましい。ここで、最終反応域は原料ガスが最後に導入される反応域を意味する。反応域の熱伝導度は、反応域に充填された充填物の熱伝導度を意味する。原料の入口側の反応域では、反応物質である塩化水素と酸素の濃度が高いために反応速度が大きく、酸化反応による発熱が大きい。したがって、入口側の反応域に熱伝導度が比較的高い触媒を充填することにより、触媒充填層の過度なホットスポットを抑制することができる。

本発明においては、第1反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の活性が順次高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填することにより、連続する反応域の温度差を小さくすることができ、したがって、運転を安定して容易に行うことができるために好ましい。

本発明においては、最終反応域の活性を、その直前の反応域の活性よりも高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填し、かつ最終反応域のホットスポットを、その直前の反応域のホットスポットよりも低くする方法が好ましい。最終反応域の活性がその直前の活性よりも低く、かつ最終反応域のホットスポットがその直前の反応域のホットスポットよりも高い場合は、塩化水素を酸素で酸化して塩素と水に変換する反応が平衡反応であるために、塩化水素の転化率が化学平衡組成に支配されて低くなる場合がある。

触媒の使用量（体積）は、標準状態（0℃、0.1 MPa）における塩化水素の供給速度との比（GHSV）で表すと、通常10～20000 h⁻¹となるように選択される。原料を反応域に流す方向は、特に限定されず、上向きでも下向きでもよい。反応圧力は、通常0.1～5 MPaである。反応温度は、好ましくは

200～500℃、更に好ましくは200～380℃である。反応温度が低すぎる場合は、塩化水素の転化率が低くなる場合があり、一方反応温度が高すぎる場合は、触媒成分が揮発する場合がある。

5 本発明においては、最終反応域の出口のガス温度を200～350℃とするのが好ましく、200～320℃とするのが更に好ましい。最終反応域の出口のガス温度が350℃よりも高い場合は、塩化水素を酸素で酸化して塩素と水に変換する反応が平衡反応であるために、塩化水素の転化率が化学平衡組成に支配されて低くなる場合がある。

10 本発明においては、空塔基準のガス線速度を0.2～10m/sとすることが好ましく、0.2～5m/sec. が更に好ましい。ガス線速度が低すぎる場合は、工業用反応装置で塩化水素の満足いく処理量を得るためには、過剰数の反応管が必要とされるので不利益である場合があり、ガス線速度が高すぎる場合は、触媒充填層の圧力損失が大きくなる場合がある。なお、本発明の空塔基準のガス線速度とは、標準状態（0℃、0.1MPa）における塩化水素を含むガスと酸素を含むガスの供給速度の合計と反応管の断面積の比を意味する。

15 反応管の内径は、通常10～50mm、好ましくは10～40mm、更に好ましくは10～30mmである。反応管の内径が小さすぎる場合は、工業用反応装置で塩化水素の満足いく処理量を得るためには、過剰数の反応管が必要とされるので不利益である場合があり、反応管の内径が大きすぎる場合は、触媒充填層に過度のホットスポットを生じさせる場合がある。

20 反応管の内径（D）と触媒の大きさ（d）の比率（D/d）は、通常5/1～100/1、好ましくは5/1～50/1、更に好ましくは5/1～20/1である。比率が小さすぎる場合は、触媒充填層に過度のホットスポットを生じさせる場合があり、比率が大きすぎる場合は、触媒充填層の圧力損失が大きくなる場合がある。

25

実施例

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1

反応器には、熔融塩（硝酸カリウム／亜硝酸ナトリウム＝1/1重量比）を熱

媒体とするジャケットを備えた内径18mm及び長さ1mの反応管（外径5mmの温度測定用鞘管）からなる固定床反応器を用いた。

反応管の上部側に、直径1.5mmの α - Al_2O_3 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒80.2g（60.0ml）を充填し、第1反応域とした。
5 なお、この触媒として、塩化水素の酸化反応に約260時間使用したものを再使用した。

第1反応域の下部側に、直径1～2mmのアナターゼ結晶形 TiO_2 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒35.9g（35.6ml）と、直径2mmの α - Al_2O_3 球（ニッカト（株）製、SSA995）37.6g（17.8ml）を十分に混合して充填し、第2反応域とした。
10

触媒充填長は、第1反応域0.280m、第2反応域0.235mであった。
触媒充填体積は、第1反応域66ml、第2反応域55mlで、第1反応域の割合は54体積%と計算される。

直径1.5mmの α - Al_2O_3 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒は、次の方法により調製した。すなわち、市販の α - Al_2O_3 粉末（住友化学（株）製、AES-12）と塩化ルテニウムと純水及びアルミナゾル（日産化学（株）製、アルミナゾル200）をよく混合した。混合したものに室温で乾燥空気を吹きかけ、適当な粘度になるまで乾燥させた。この混合物を直径1.5mmに押し出し成型した。次いで、空气中、60℃で4時間乾燥した。得られた固体を室温から350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成し、直径1.5mmの α - Al_2O_3 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒を得た。直径1～2mmのアナターゼ結晶形 TiO_2 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒は、特開平10-338502号公報に準拠して調製した。
15
20

また、本実施例で用いた α - Al_2O_3 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒の単位触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は $1.3 \times 10^{-4} \text{mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$ であり、以下の方法で測定した。内径14mmのパイレックスガラス製反応管（外径4mmの温度測定用鞘管）に触媒を4.0g（3.3ml）充填し、温度280℃の溶融塩バス中に入れ、塩化水素0.26l/min（標準状態）、酸素0.13l/min（標準状態）を上部から下部へダウンフ
25

ローで流通させ、1. 5時間後に出口ガスをよう化カリウム水溶液にサンプリングして、生成した塩素と未反応の塩化水素と生成水を吸収させ、よう素滴定法及び中和滴定法によって、それぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。

5 アナターゼ結晶形 TiO_2 担持6.6重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒の単位触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$ であり、触媒の使用量を1.9g (2.0ml)、塩化水素0.16l/min (標準状態)、酸素0.08l/min (標準状態)とした以外は、 $\alpha-Al_2O_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒に準拠にて行った。第1反応域の活性は $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第2反応域

10 の活性は $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ と計算される。

塩化水素を含むガス6.1l/min (標準状態、塩化水素：99体積%以上)、酸素3.05l/min (標準状態、酸素：99体積%以上)をNi製反応管の上部から下部へダウンフローで流通させ、ジャケット内の溶融塩の温度を 326°C として反応を行った。空塔基準のガス線速度は、 0.65 m/sec. と計算される。

15 第1反応域の反応温度は入口 332°C 、出口 335°C 、ホットスポット 347°C であった。第2反応域の反応温度は入口 335°C 、出口 338°C 、ホットスポット 344°C であった。第2反応域の出口ガスをよう化カリウム水溶液にサンプリングして、生成した塩素と未反応の塩化水素と生成水を吸収させ、よう素滴定法及び中和滴定法によって、それぞれ塩素の生成量及び未反応塩化水素量を測定した。塩化水素の塩素への転化率は30.6%であった。

20

実施例2

反応器には、電気炉を備えた内径26mm及び長さ2.0mのNi製反応管 (外径6mmの温度測定用鞘管) 1本と、溶融塩 (硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム=1/1重量比) を熱媒体とするジャケットを備えた内径18mm及び長さ

25 2.5mの反応管 (外径6mmの温度測定用鞘管) 2本からなる合計3本の反応管が直列に連結された固定床反応器を用いた。内径26mmの反応管には、直径1.5mmの $\alpha-Al_2O_3$ 担持6.6重量%酸化ルテニウム押し出し触媒69g (60ml) と直径2mmの $\alpha-Al_2O_3$ 球132g (60ml) を十分に混合して充填し、第1反応域とした。内径18mmの反応管の1本目には、直径1～

2 mmのアナターゼ結晶形 TiO_2 担持 6.6 重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒 300 g (300 ml) と直径 2 mm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球 340 g (150 ml) を十分に混合して充填し、第 2 反応域とした。内径 18 mm の反応管の 2 本目には、直径 1 ~ 2 mm のアナターゼ結晶形 TiO_2 担持 6.6 重量%酸化ルテニウム球形粒状触媒 297 g (294 ml) を充填し、第 3 反応域とした。

触媒充填長は、第 1 反応域 0.21 m、第 2 反応域 1.98 m、第 3 反応域 1.37 m であった。触媒充填体積は、第 1 反応域 103 ml、第 2 反応域 447 ml、第 3 反応域 309 ml で、第 1 反応域の割合は 12 体積%と計算される。

なお、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 6.6 重量%酸化ルテニウム押し出し触媒は、実施例 1 に準拠して調製し、触媒の使用量を 4.0 g (3.5 ml) とした以外は実施例 1 に準拠して測定された単位触媒重量及び時間当りの塩化水素反応活性は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-触媒} \cdot \text{min}$ であった。第 1 反応域の活性は $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第 2 反応域の活性は $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ 、第 3 反応域の活性は $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/ml-反応域} \cdot \text{min}$ と計算される。

塩化水素を含むガス 6 l/min (標準状態、塩化水素：99 体積%以上)、酸素 1.13 l/min (標準状態、酸素：99 体積%以上)、及び塩素を分離後に得られた未反応酸素を主成分とするガス 2.15 l/min (標準状態、酸素：86.0 体積%、塩素：8.9 体積% (計算値)、窒素：2.3 体積%、アルゴン：2.7 体積%、二酸化炭素：0.1 体積%) を Ni 製反応管の上部から下部へダウンフローで流通させ、反応器の入口圧力を $1.19 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ (0.22 MPa 相当) とし、電気炉の温度を 342°C 、ジャケット内の熔融塩の温度を 345°C 及び 332°C として反応を行った。空塔基準のガス線速度は、内径 26 mm の反応管で 0.31 m/sec 、内径 18 mm の反応管で 0.68 m/sec と計算される。第 1 反応域の反応温度は入口 322°C 、出口 343°C 、ホットスポット 344°C であった。第 2 反応域の反応温度は入口 336°C 、出口 348°C 、ホットスポット 362°C であった。第 3 反応域の反応温度は入口 325°C 、出口 338°C 、ホットスポット 350°C であった。

反応で得られたガスを冷却し、続いて吸収塔内にフィードした。吸収塔には、

純水用タンクと純水フィード用ポンプ、20重量%塩酸フィード用ポンプ及び塔内塩酸の循環用ポンプを設置した。純水は、純水フィード用ポンプを用いて0.15 kg/h (29℃) で純水用タンクへフィードし、吸収塔へのフィード前に、純水タンク内で吸収塔の塔頂部から得られたガスと接触させた後、タンク内から吸収塔の塔底部へオーバーフローでフィードした。20重量%塩酸0.355 kg/h (29℃) は、20重量%塩酸フィード用ポンプを用いて吸収塔の上部からフィードし、ガスと向流式に接触させた。塩化水素と水を主成分とする塔内の塩酸の溶液（塩化水素24.7重量%、塩素：0.39重量%）は、循環ポンプで吸収塔の上部に循環させ、ガスと向流式に接触させた。また、該溶液は、循環ポンプ出口から0.736 kg/hの流量で抜き出した。塔頂部からは、温度は28℃の常圧のガスが得られた。

吸収塔の塔頂部から得られたガスを硫酸乾燥塔に流通させた。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを設置した。硫酸乾燥塔には、硫酸フィード用ポンプを用いて98重量%硫酸0.145 kg/hをフィードし、塔内の硫酸はオーバーフローで0.172 kg/hで抜き出された。得られた乾燥ガス（水：0.05 mg/l以下）をミストセパレータでミストを分離後、圧縮機にフィードし、9.25 kg/cm²-G（1.01 MPa相当）に昇圧し、続いて-20℃に冷却して、塩素を主成分とする液体と未反応酸素を主成分とするガスに分離した。得られた塩素の組成は、塩素：98.6体積%（計算値）、酸素：1.1体積%、窒素：0.17体積%、アルゴン：0.07体積%、二酸化炭素：0.09体積%であった。未反応酸素を主成分とするガスを反応ヘリサイクルした。

発明の効果

以上説明したとおり、本発明によれば、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法において、触媒充填層の過度のホットスポットを抑制し、触媒充填層を有効に活用することによって、触媒の安定した活性が維持され、かつ塩素を安定して高収率で得ることができる。したがって、本発明の製造方法は、触媒コスト、設備コスト、運転コスト、運転の安定性及び容易性の観点から極めて有利な塩素の製造方法である。

請 求 の 範 囲

1. 触媒の存在下、塩化水素を含むガス中の塩化水素を、酸素を含むガスを用いて酸化する塩素の製造方法であって、塩化水素の酸化を、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域において行い、かつ該反応域のうちの
5 少なくとも一つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う塩素の製造方法。

2. 反応管内に少なくとも二種の触媒を充填することによって、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域が形成される請求項 1 記載の塩素の製造方法。

3. 少なくとも二つの反応域の温度を独立して制御することによって、少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域が形成される請求項 1 記載の塩素の製造方法。
10

4. 該反応域のうちの少なくとも二つの反応域の温度制御を熱交換方式によって行う請求項 1 記載の塩素の製造方法。

5. 全反応域の温度制御を熱交換方式によって行う請求項 1 記載の塩素の製造方法。
15

6. 少なくとも二つの直列に配列された触媒充填層からなる反応域の中で原料が最初に導入される反応域である第 1 反応域の割合が、全反応域の合計の 70 体積%以下である請求項 1 記載の塩素の製造方法。

7. 第 1 反応域の熱伝導度が最も高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項 1 記載の塩素の製造方法。
20

8. 第 1 反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の熱伝導度が順次低くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項 1 記載の塩素の製造方法。
25

9. 該反応域に、第 1 反応域から最終反応域に向かって、ガスの流れ方向に、反応域の活性が順次高くなるように、実質的に触媒のみ、実質的に触媒と不活性物質、実質的に触媒と担体、又は実質的に触媒と不活性物質と担体を充填する請求項 1 記載の塩素の製造方法。

10. 最終反応域の出口のガス温度が200～350℃である請求項1記載の塩素の製造方法。

11. 空塔基準のガス線速度が0.2～10 m/sである請求項1記載の塩素の製造方法。

5 12. 酸素を含むガスを分割して、反応域に導入する請求項1記載の塩素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS, WPI/L(DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, 861803, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 02 September, 1998 (02.09.98), page 2, line 3 to page 4, line 2; page 7, lines 11 to 18; page 8, Table 1 & JP, 10-251002, A page 3, column 4, line 6 to page 5, column 8, line 31; page 8, column 14, line 47 to page 9, column 15, line 12; page 10, Table 2 & CA, 2229993, A & KR, 98071631, A	1-5, 12 6-11
Y	EP, 761593, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 12 March, 1997 (12.03.97), page 7, line 26 to page 8, line 2; page 11, line 12 to page 12, line 57 & JP, 9-118503, A page 6, column 10, lines 10-50; page 9, column 16, line 27 to page 11, column 20, line 18 & DE, 19533660, A & KR, 97015457, A	6-9, 11
Y	WO, 97/11026, A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIABASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27 March, 1997 (27.03.97),	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	page 3, line 32 to page 5, line 16; Fig.3 & JP, 11-511433, A page 6, line 28 to page 8, line 21; Fig.3 & US, 5639436, A & AU, 9672490, A & EP, 851834, A & NO, 9801288, A	
Y	JP, 10-194705, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 25 July, 1997 (25.07.97), page 3, column 3, lines 14-40; page 6, column 9, line 31 to column 10, line 4 & DE, 19734412, A & US, 5908607, A	6-10
Y	JP, 10-15389, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 20 January, 1998 (20.01.98), page 3, column 3, lines 12-43 (Family: none)	11

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/00210

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 7/04, B01J 23/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000
 日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI/L (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 861803, A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.), 2.9月.1998, (02.09.98), 第2頁第3行-第4頁第2行、 第7頁第11行-第18行、第8頁Table 1 & JP, 10-251002, A, 第3頁第4欄第6行-第5頁第8欄第31行、第8頁第14欄第47行 -第9頁第15欄第12行、第10頁表2 & CA, 2229993, A & KR, 98071631, A	1-5, 12 6-11
Y	EP, 761593, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 12.3月.1997, (12.03.97), 第7頁第26行-第8頁第2行、 第11頁第12行-第12頁第57行 & JP, 9-118503, A, 第6頁第10欄第10行-第50行、第9頁第16欄第27行-第11頁 第20欄第18行 & DE, 19533660, A	6-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 靖

4G

8116

電話番号 03-3581-1101 内線 3414

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	& KR, 97015457, A WO, 97/11026, A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27. 3月. 1997, (27. 03. 97), 第3頁第32行—第5頁第16行, Fig. 3 & JP, 11-511433, A, 第6頁第28行—第8頁第21行, Fig. 3 & US, 5639436, A & AU, 9672490, A & EP, 851834, A & NO, 9801288, A	1-5
Y	JP, 10-194705, A (住友化学工業株式会社), 25. 7月. 1997 (25. 07. 97), 第3頁第3欄第14行—第40行、第6頁第9欄第31行—第10欄第4行 & DE, 19734412, A & US, 5908607, A	6-10
Y	JP, 10-15389, A (三井東圧化学株式会社), 20. 1月. 1998 (20. 01. 98), 第3頁第3欄第12行—第43行 (ファミリーなし)	11